

* NOTICES *

JP 11-246733A

Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The aromatic vinyl compound which are the isobutylene system block copolymer (a) which consists of an isobutylene system polymer block and an aromatic vinyl system polymer block, and a thermoplastics constituent which consists of thermoplastics (b), and forms the aforementioned aromatic vinyl system polymer block is a thermoplastics constituent characterized by being what consists of at least one sort chosen from the group which consists of an alpha methyl styrene, p-methyl styrene, a vinyl naphthalene derivative, and an indene derivative.

[Claim 2] The glass transition temperature (Tg) of an isobutylene system block copolymer (a) is a thermoplastics constituent according to claim 1 which is 100 degrees C or more.

[Claim 3] An aromatic vinyl compound is a thermoplastics constituent according to claim 1 or 2 whose number is at least one among an alpha methyl styrene and an indene.

[Claim 4] An aromatic vinyl compound is a thermoplastics constituent according to claim 1 or 2 which is what consists of at least one sort and styrene among an alpha methyl styrene and an indene.

[Claim 5] An aromatic vinyl compound is a thermoplastics constituent according to claim 4 which consists of at least one sort 100-5-mol % and 0-95 mols of styrene % among an alpha methyl styrene and an indene.

[Claim 6] The weight ratio of an isobutylene system block copolymer (a) and thermoplastics (b) is a thermoplastics constituent according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 which is within the limits of 99:1-1:99.

[Claim 7] the jib which the triblock copolymer to which an aromatic vinyl system polymer block, an isobutylene system polymer block, and an aromatic vinyl system polymer block come to combine an isobutylene system block copolymer (a) with this order, an aromatic vinyl system polymer block, and an isobutylene system polymer block come to join together -- the thermoplastics constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 which consists of at least one of lock copolymers

[Claim 8] An isobutylene system block copolymer (a) is a thermoplastics constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7 which is the thing the monomer component 5 which makes an aromatic vinyl compound a principal component - 90 weight sections, and the monomer component 95 which makes an isobutylene a principal component - 10 weight sections come to carry out block copolymerization.

[Claim 9] An isobutylene system block copolymer (a) is a thermoplastics constituent according to claim 8 which is the thing the monomer component 15 which makes an aromatic vinyl compound a principal component - 60 weight sections, and the monomer component 85 which makes an isobutylene a principal component - 40 weight sections come to carry out block copolymerization.

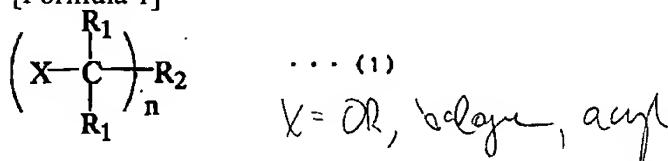
[Claim 10] An isobutylene system block copolymer (a) is a thermoplastics constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9 whose number average molecular weight is 30000-500000.

[Claim 11] An isobutylene system block copolymer (a) is a thermoplastics constituent according to claim 10 whose number average molecular weight is 50000-400000.

[Claim 12] An isobutylene system block copolymer (a) is a thermoplastics constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, or 11 which is what is obtained by carrying out block copolymerization of the monomer component which makes an isobutylene a principal component, and the monomer

component which makes an aromatic vinyl compound a principal component to the bottom of the existence of a polymerization initiator expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



the inside of a formula and R1 are the same -- or it differs and a hydrogen atom or the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-6 is expressed R2 expresses a multiple-valued aromatic-hydrocarbon machine or a multiple-valued aliphatic hydrocarbon machine. X expresses the alkoxyl group of a halogen atom and carbon numbers 1-6, or the acyl oxyl machine of carbon numbers 1-6. n expresses the integer of 1-6.

[Claim 13] The polymerization initiator expressed with a general formula (1) is a thermoplastics constituent according to claim 12 which is 1 and 4-screw (1-chloro-1-methylethyl) benzene.

[Claim 14] Thermoplastics (b) A polyolefine system resin, an aromatic vinyl compound system resin, A polyvinyl chloride system resin, a polycarbonate system resin, a polyester system resin, A polyether system resin, a polyamide system resin, a polyacetal system resin, the poly acrylic resin, The claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 which are at least one sort chosen from the group which consists of a polyphenylene-ether system resin, a polysulfone system resin, and a polysulfide system resin, or a thermoplastics constituent given in 13.

[Claim 15] A polyolefine system resin is a thermoplastics constituent according to claim 14 which is at least one sort chosen from the copolymer of polyethylene, polypropylene, ethylene, and an alpha olefin, and the group which consists of amorphous polyolefin resin.

[Claim 16] The thermoplastics constituent according to claim 14 which is at least one sort chosen from the group which an aromatic vinyl compound system resin becomes from polystyrene, a high impact polystyrene, and the Polly alpha methyl styrene.

[Claim 17] A polyvinyl chloride system resin is a thermoplastics constituent according to claim 14 which is at least one sort chosen from a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, and the group that consists of a chlorinated polyvinyl chloride.

[Claim 18] A polycarbonate system resin is a thermoplastics constituent according to claim 14 which is what is formed based on 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane.

[Claim 19] A polyester system resin is a thermoplastics constituent according to claim 14 which is at least one sort chosen from the group which consists of a polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, a polybutylene terephthalate, and a polyarylate.

[Claim 20] A poly acrylic resin system is a thermoplastics constituent according to claim 14 which is at least one sort chosen from the group which consists of a polymethylmethacrylate, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, an acrylonitrile styrene copolymer, and a methyl methacrylate-styrene copolymer.

[Claim 21] The thermoplastics constituent according to claim 14 whose polyphenylene-ether system resin is the poly (2, 6-dimethyl -1, 4-phenylene) ether.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11246733 A

(43) Date of publication of application: 14.09.99

(51) Int. Cl

C08L 53/00

C08L101/00

(21) Application number: 10343299

(71) Applicant: KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

(22) Date of filing: 02.12.98

(72) Inventor: HIROYO TOMOKI
OZAWA SHINJI
AOYAMA TAIZO

(30) Priority: 04.12.97 JP 09333782

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition with significantly improved heat resistance compared to a conventional thermoplastic resin composition using a styrene-based thermoplastic elastomer.

SOLUTION: A resin composition comprises (a) an

isobutylene-based block copolymer comprising an isobutylene-based polymer block and an aromatic vinyl-based block and (b) a thermoplastic resin, wherein an aromatic vinyl compound forming the aromatic vinyl compound-based block is comprised of at least one compound selected from the group consisting of a-methylstyrene, p-methylstyrene, vinylnaphthalene derivatives and indene derivatives.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(a) iBu-block copolymer \Rightarrow [iBu/vinyl aromatic] -
(b) thermoplastic

- styrene
- vinylnaphthalene
- indene

polyolefin
PVC
polycarbonate
polyacrylic (PMMA, ABS, AS, MMA-S)
PPE
PS



文書類

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-246733

(43)公開日 平成11年(1999)9月14日

(51)Int.Cl.
C08L 53/00
101/00

識別記号 庁内整理番号
C08L 53/00
101/00

F I
C08L 53/00
101/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平10-343299
(22)出願日 平成10年(1998)12月2日
(31)優先権主張番号 特願平9-333782
(32)優先日 平9(1997)12月4日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72)発明者 日色 知樹
兵庫県明石市茶園場町1-4
(72)発明者 小澤 伸二
京都府京都市中京区衣棚通押小路下る下妙
覚寺町185
(72)発明者 青山 泰三
兵庫県高砂市西畑4丁目13-10

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 従来のスチレン系熱可塑性エラストマーを用いた熱可塑性樹脂組成物に比べ、耐熱性が大幅に改善された熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 イソブチレン系重合体ブロック及び芳香族ビニル系ブロックからなるイソブチレン系ブロック共重合体(a)、並びに、熱可塑性樹脂(b)からなる樹脂組成物であって、前記芳香族ビニル化合物系ブロックを形成する芳香族ビニル化合物は、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルナフタレン誘導体及びインデン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種からなるものであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物により達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソブチレン系重合体ブロック及び芳香族ビニル系重合体ブロックから構成されるイソブチレン系ブロック共重合体(a)、並びに、熱可塑性樹脂(b)からなる熱可塑性樹脂組成物であって、前記芳香族ビニル系重合体ブロックを形成する芳香族ビニル化合物は、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレン誘導体及びインデン誘導体からなる群より選択される少なくとも1種からなるものであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 イソブチレン系ブロック共重合体(a)のガラス転移温度(T_g)は、100°C以上である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 芳香族ビニル化合物は、 α -メチルスチレン及びインデンのうち、少なくとも1種である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 芳香族ビニル化合物は、 α -メチルスチレン及びインデンのうち、少なくとも1種、並びに、スチレンからなるものである請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 芳香族ビニル化合物は、 α -メチルスチレン及びインデンのうち、少なくとも1種100~5モル%、並びに、スチレン0~95モル%からなる請求項4記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 イソブチレン系ブロック共重合体(a)と熱可塑性樹脂(b)との重量比は、99:1~1:9の範囲内にある請求項1、2、3、4又は5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 イソブチレン系ブロック共重合体(a)は、芳香族ビニル系重合体ブロック、イソブチレン系重合体ブロック及び芳香族ビニル系重合体ブロックがこの順に結合してなるトリブロック共重合体、並びに、芳香族ビニル系重合体ブロック及びイソブチレン系重合体ブロックが結合してなるジブロック共重合体のうち、少なくとも1つからなる請求項1、2、3、4、5又は6記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】 イソブチレン系ブロック共重合体(a)は、芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分5~90重量部、及び、イソブチレンを主成分とする単量体成分95~10重量部がブロック共重合してなるものである請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 イソブチレン系ブロック共重合体(a)は、芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分15~60重量部、及び、イソブチレンを主成分とする単量体成分85~40重量部がブロック共重合してなるものである請求項8記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】 イソブチレン系ブロック共重合体(a)は、数平均分子量が、30000~500000である請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記

載の熱可塑性樹脂組成物。

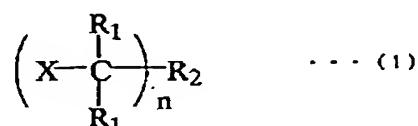
【請求項11】 イソブチレン系ブロック共重合体

(a)は、数平均分子量が、50000~400000である請求項10記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】 イソブチレン系ブロック共重合体

(a)は、下記一般式(1)で表される重合開始剤の存在下に、イソブチレンを主成分とする単量体成分と、芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分とをブロック共重合させることにより得られるものである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化1】



(式中、 R^1 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~6の1価の炭化水素基を表す。 R^2 は、多価芳香族炭化水素基又は多価脂肪族炭化水素基を表す。Xは、

20 ハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシル基又は炭素数1~6のアシルオキシル基を表す。nは、1~6の整数を表す。)

【請求項13】 一般式(1)で表される重合開始剤は、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンである請求項12記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項14】 热可塑性樹脂(b)は、ポリオレフィン系樹脂、芳香族ビニル化合物系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂及びポリスルフィド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項15】 ポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと α -オレフィンの共重合体、及び、非晶性ポリオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項14記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項16】 芳香族ビニル化合物系樹脂が、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン及びポリ- α -メチルスチレンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項14記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項17】 ポリ塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、及び塩素化ポリ塩化ビニルからなる群より選択される少なくとも1種である請求項14記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項18】 ポリカーボネート系樹脂は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づいて形成されるものである請求項14記載の熱可塑性樹脂組成

物。

【請求項19】 ポリエステル系樹脂は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブレンテレフタレート及びポリアリレートからなる群より選択される少なくとも1種である請求項14記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項20】 ポリアクリル樹脂系は、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、及び、メチルメタクリレート-スチレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項14記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項21】 ポリフェニレンエーテル系樹脂が、ボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルである請求項14記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱安定性、耐衝撃性および相溶性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 热可塑性樹脂は、種々の分野で広く利用されている有用な工業製品である。これら熱可塑性樹脂は、単一の樹脂でも使用されるが、単一の樹脂だけでは要求される性能に合致しない場合は、複数の樹脂を組み合わせて使用する方法が試みられている。

【0003】 例えば、樹脂の耐衝撃性を改良する目的で、熱可塑性樹脂に対しゴム系の樹脂を添加することが一般に行われている。

【0004】 これまで、このような用途に使用されるゴム系の樹脂としては、架橋性のゴムが用いられてきたが、近年になって、ブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマーを用いる技術が知られるようになってきている。

【0005】 例えば、ポリオレフィン、ポリスチレンといった汎用樹脂や、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネートといったエンジニアリングプラスチックと、熱可塑性エラストマー、特に、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)、水素添加型SBS(SEBS)のようなスチレン系熱可塑エラストマーとのブレンド物が開示されている(例えば、ポリマーブレンドの製造と応用、シーエムシー(1988)発行、秋葉光雄著、熱可塑性エラストマー、ラバーダイジェスト(1995)発行、およびその中の引用文献)。

【0006】 さらに、特公平7-100763号公報には、相溶性の改善した熱可塑性樹脂組成物として、芳香族ビニル化合物単位およびイソブチレン単位からなるブロック共重合体を含有する、熱可塑性樹脂組成物が開示されている。この方法では、優れた性能を示す熱可塑性樹脂組成物が得られるが、実際に樹脂のブレンド成分と

して使用する場合には、ブロック体の耐熱性が低いという問題があった。これは、実施例に示されている芳香族ビニル化合物単位がスチレンであるため、100℃以上の温度領域では、ブロック体が溶融してしまい、100℃以上の温度領域で使用される樹脂材料に対しては、使用が困難であるという問題が生じた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の芳香族ビニル化合物単位を使用することによって、ブロック体の耐熱性を大幅に向上できることを見いだし、本発明を完成了。

すなわち本発明は、イソブチレン系重合体ブロック及び芳香族ビニル系重合体ブロックから構成されるイソブチレン系ブロック共重合体(a)、並びに、熱可塑性樹脂(b)からなる熱可塑性樹脂組成物であって、前記芳香族ビニル系重合体ブロックを形成する芳香族ビニル化合物は、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルナフタレン誘導体及びインデン誘導体からなる群より選択される少なくとも1種からなるものであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。また、前記イソブチレン系ブロック共重合体(a)のガラス転移温度(T_g)は、100℃以上であるのが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用される熱可塑性樹脂(a)としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、芳香族ビニル化合物系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリスルフィド系樹脂等が挙げられる。

【0009】 ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルベンゼン、エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレンと1-オクテン等の α -オレフィンとの共重合体、エチレンと環状オレフィン、あるいはさらに α -オレフィンを共重合して得られる非晶性ポリオレフィン樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。

【0010】 芳香族ビニル化合物系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリ- p -メチルスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0011】 ポリ塩化ビニル系樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニル等が挙げられる。

【0012】 ポリカーボネート樹脂の具体例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビスエノールAの芳香族水素の一部または全部を、アルキル基、ハロゲン原子で置換したも

の、ヒドロキノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等に基づいて形成されるポリカーボネート系樹脂が挙げられる。

【0013】ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート等が挙げられる。

【0014】ポリエーテル系樹脂の具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリブロビレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0015】ポリアミド系樹脂としては、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-46、ナイロン-12等が挙げられる。

【0016】ポリアセタール系樹脂の具体例としては、ポリオキシメチレンが挙げられる。

【0017】ポリアクリル樹脂の具体例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルニトリル-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-スチレン共重合体等が挙げられる。

【0018】ポリフェニレンエーテル系樹脂の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。

【0019】ポリスルホン系樹脂の具体例としては、ポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4,4'-ビスフェノールエーテルスルホン)等が挙げられる。

【0020】ポリスルフィド系樹脂の具体例としては、ポリフェニレンスルフィド、ポリ(4,4'-ジフェニレンスルフィド)等が挙げられる。

【0021】本発明の熱可塑性樹脂(b)は、上記の樹脂を単独で使用してもよいし、複数の樹脂を組み合わせて使用してもよい。

【0022】本発明ではイソブチレン系ブロック共重合体(a)は、樹脂の耐衝撃性を改良するために添加され得る。また、複数の樹脂の組み合わせに対して使用される場合には、耐衝撃性を改良するとともに、複数の樹脂の相溶性を改良する目的でも使用され得る。

【0023】本発明は、イソブチレン系重合体ブロック及び芳香族ビニル化合物重合体ブロックから構成されるイソブチレン系ブロック共重合体(a)、並びに、熱可塑性樹脂(b)からなる熱可塑性樹脂組成物において、前記芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを形成する芳香族ビニル化合物は、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ビニルナフタレン誘導体及びインデン誘導体

からなる群から選択される少なくとも1種からなるものであることを特徴としている。芳香族ビニル化合物が上述した化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むものであることにより、上記イソブチレン系ブロック共重合体(a)は、芳香族ビニル化合物がスチレンであるものよりもガラス転移温度(T_g)が高くなり、高い温度領域においても溶融しないものとなる。従つて、上記イソブチレン系ブロック共重合体(a)を用いることにより、高い温度領域、特に100℃以上の温度領域でも使用可能な熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。本発明でいうガラス転移温度とは、空素気流下、昇温速度20℃/分の条件下で示差走査熱量分析(DSC)により測定されるものである。このガラス転移温度は100℃以上が好ましいが、さらに好ましくは120℃以上である。

【0024】本発明のイソブチレン系重合体ブロックは、イソブチレン単位を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有するブロックを意味する。また本発明の芳香族ビニル化合物重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物単位を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有するブロックを意味する。

【0025】本発明における、イソブチレン系ブロック共重合体(a)と熱可塑性樹脂(b)の割合については特に制限はないが、イソブチレン系ブロック共重合体と熱可塑性樹脂の重量比で99:1~1:99の範囲が好ましく、50:50~3:97の範囲がより好ましく、30:70~5:95がさらに好ましい。

【0026】上記芳香族ビニル化合物の中では、コストと物性、生産性のバランスから、 α -メチルスチレン、インデンが好ましい。

【0027】本発明で使用されるイソブチレン系ブロック共重合体においては、芳香族ビニル化合物重合体ブロックのすべてを上記の化合物としてもよいし、他の芳香族ビニル化合物を含んでいてもよい。他の芳香族ビニル化合物としては、コストと物性のバランスから、スチレンが好ましい。

【0028】芳香族ビニル化合物重合体ブロックにおける、上記の化合物の割合については特に制限はないが、モル比で5%以上が好ましく、10%以上がより好ましい。芳香族ビニル化合物における、上記の化合物の割合が5%未満では、イソブチレン系ブロック共重合体(a)の耐熱性の向上が十分ではない。

【0029】上記芳香族ビニル化合物が、 α -メチルスチレン及びインデンのうち、少なくとも1種である場合は、更にスチレンを含むものであることにより、上記イソブチレン系ブロック共重合体(a)の物性、耐熱性を調整することができる。この場合、上記芳香族ビニル化合物は、 α -メチルスチレン及びインデンのうち、少なくとも1種100~5モル%、並びに、スチレン0~95モル%からなるものが好ましい。 α -メチルスチレン

及びインデンのうち、少なくとも1種のものが5モル%未満であり、ステレンが95モル%を越えると、上記イソブチレン系プロック共重合体(a)のガラス転移温度(T_g)が低くなり、耐熱性が劣る傾向がある。

【0030】本発明で使用されるイソブチレン系プロック共重合体(a)は、芳香族ビニル系重合体プロックとイソブチレン系重合体プロックを有しているものであれば、いずれの構造を有するものも使用可能であるが、物性のバランスと合成の簡便さから、芳香族ビニル系重合体プロック-イソブチレン系重合体プロック-芳香族ビニル系重合体プロックからなるトリプロック体、芳香族ビニル系重合体プロック-イソブチレン系重合体プロックからなるジプロック共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。

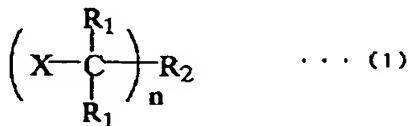
【0031】イソブチレン系プロック共重合体(a)の芳香族ビニル系重合体プロックと、イソブチレン系重合体プロックの割合に特に制限はないが、物性のバランスから、芳香族ビニル系重合体プロック5から90重量部とイソブチレン系重合体プロック95から10重量部からなるイソブチレン系プロック共重合体(a)が好ましく、芳香族ビニル系重合体プロック15から60重量部とイソブチレン系重合体プロック85から40重量部からなるイソブチレン系プロック共重合体(a)がさらに好ましい。

【0032】また、イソブチレン系プロック共重合体(a)の分子量に特に制限はないが、イソブチレン系プロック共重合体(a)の数平均分子量は30000から500000が好ましく、50000から400000が特に好ましい。数平均分子量が30000以下の場合、機械的な特性等が十分に発現されず、また、50000以上の場合、成形性等の低下が大きい。

【0033】イソブチレン系プロック共重合体(a)の製造方法については、特に制限はないが、例えば、下記一般式(1)で表される化合物の存在下に、イソブチレン単位を主成分とする単量体成分および、芳香族ビニル化合物単位を主成分とする単量体成分を重合させることにより得ることができる。

【0034】

【化2】



式中、R1は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~6の1価の炭化水素基を表す。; R2は、多価芳香族炭化水素基又は多価脂肪族炭化水素基を表す。Xは、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシル基又は炭素数1~6のアシルオキシル基を表す。nは、1~6の整数を表す。

【0035】上記一般式(1)の炭素数1~6のアルコ

キシル基またはアシルオキシル基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-又はイソブロキシ基、アセトオキシル基等が挙げられる。

【0036】上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン等が挙げられる。ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンは、ビス(α-クロロイソブロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-ブロピル)ベンゼン、あるいはジクミルクロライドとも呼ばれる。

【0037】これらの中では、反応性と入手性の点で、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンが特に好ましい。

【0038】また、本発明においては、まず、一般式(1)で表される化合物の存在下にイソブチレンを主成分とする単量体成分を重合して、末端に置換基(X)を有するイソブチレン系重合体を合成し、これを単離精製した後に、芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分を重合し、イソブチレン系プロック共重合体(a)を合成することもできる。

【0039】さらに重合反応の際に、必要に応じてルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 BCl_3 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_3$ 、 SbF_3 、 WC_2 、 $TaCl_5$ 、 VCl_4 、 $FeCl_3$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物； Et_2AlCl 、 Et_2AlCl_2 等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 $TiCl_4$ 、 BCl_3 、 $SnCl_4$ が好ましい。また、本発明において、ルイス酸は、通常上記の一般式(1)で表される化合物に対して0.1~100倍モルの範囲で用いるが、好ましい使用量は0.3~50倍モルの範囲である。

【0040】さらに重合反応の際に、必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。本発明において、電子供与体成分としては、そのドナー数が15~60のものであれば、従来公知のものを広く利用できる。好ましい電子供与体成分としては、例えばビリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物類を挙げることができる。

【0041】さらに本発明の重合反応は、必要に応じて溶媒中で行うことができ、このような溶剤としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約はなく、いずれの溶媒も使用することができる。具体的には、塩化

メチル、ジクロロメタン、n-ブロビルクロライド、n-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロビルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルベンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したバラフィン油等を挙げることができる。

【0042】これらの溶剤は、イソブチレン系ブロック共重合体(a)を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用される。

【0043】各成分の使用量は目的とする重合体の特性に応じて適宜設計することが可能である。まずイソブチレンを主成分とする単量体成分及び芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分と一般式(1)で表わされる化合物のモル当量関係によって、得られる重合体の分子量が決定できる。通常得られるイソブチレン系ブロック共重合体(a)の数平均分子量が20,000~50,000程度になるように設定される。

【0044】本発明の製造方法で実際の重合を行うにあたっては、各成分を冷却下、例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は、-80℃~-30℃である。

【0045】イソブチレン系ブロック共重合体(a)を製造する場合、ルイス酸、一般式(1)で表される化合物、電子供与体成分、単量体成分等の添加方法及び添加順序等は特に限定されるものではないが、好ましい方法としては、例えば、(A)一般式(1)で表される化合物とルイス酸からなる開始剤系と、電子供与体成分の存在下に、イソブチレンを主成分とする単量体成分を重合する工程、(B)次いで反応系に芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分を添加して重合する工程からなる方法が挙げられる。この際、(A)の工程後に一旦ポリマーを単離精製してもよいし、単離せずに続けて(B)の工程を行ってもよい。

【0046】本発明で、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレン誘導体、インデン誘導体を使用する場合は、単独、あるいは他の芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分と混合して、重合系に添加され得る。

【0047】また、本発明で使用するイソブチレン系ブロック共重合体(a)中には、本発明の樹脂組成物の性能を損なわない範囲で、他のカチオン重合性モノマーを共重合してもよい。他のカチオン重合性モノマーとして

は、脂肪族オレフィン類、芳香族ビニル類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、β-ビニン、アセナフチレン等の単量体が例示できる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用される。

【0048】本発明における、イソブチレン系ブロック共重合体(a)と熱可塑性樹脂(b)は、公知の方法によってブレンドすることができる。また、必要に応じて添加剤を加えてもよい。

【0049】ブレンドの際には、スクリュー押出機、ブレンダー、ミキサー等を用いることができる。

【0050】上記添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、滑剤、可塑剤、染料、顔料、難燃剤、充填材、補強材、あるいはその他の助剤が挙げられる。

【0051】充填剤、補強材としては、ガラス繊維、カーボンブラック、炭素繊維、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、アルミナ、シリカ、酸化チタン、タルク、マイカ等が挙げられる。

【0052】安定剤としては、ヒンダードフェノール系、リン酸エステル系、アミン系等の酸化防止剤、ベンソチアゾール系、ベンソトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0053】本発明で得られた熱可塑性樹脂組成物は、公知の方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形等の方法で、任意の物品に成形できる。

【0054】本発明で得られた熱可塑性樹脂組成物は、電気分野、自動車分野、光学機器、建材分野等で利用され得るが、これらに限定されるものではない。

【0055】

30 【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変更実施可能なものである。

【0056】なお、ポリマーの特性は以下に示す方法に従って測定した。

【0057】(1) ポリマーの数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)

グルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。Waters社製510型GPCシステムを用いて、クロロホルムを移動相とし、ポリマー濃度2mg/mlでカラム温度35℃にて測定した。ポリスチレンを標準試料として用いて、数平均分子量、分子量分布を算出した。

【0058】(2) ポリマーのガラス転移温度(T_g)Perkin-Emer社製DSC-7を用いて、窒素気流下、昇温速度20℃/分の条件下で示差走査熱量分析を行った。

【0059】(3) ポリマーのアイソット衝撃強度ASTM D256-56に従い、Vノッチ付き試料を用い、23℃で測定した。

【0060】(製造例1) 塩素末端ポリイソブチレンの合成。

500mLのセバラブルフラスコの重合容器内を空素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)120mL及び塩化メチレン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)80mL、p-ジクミルクロライド0.0876g(0.38mmol)を加えた。重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、2-メチルビリジン0.036g(0.39mmol)を加えた。次にイソブチレンモノマー33.9mL(419.9mmol)が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを空素圧により送液した。さらに四塩化チタン1.50mL(13.7mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から1時間同じ温度で搅拌を行った後、約10mLのメタノールを加えて反応を終了させた。

【0061】反応溶液から溶剤等を留去した後、ヘキサンに溶解し2回水洗を行った。さらにヘキサン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより塩素末端ポリイソブチレンを得た。得られた重合体のM_nは70,000、M_w/M_nは1.16であった。

【0062】(製造例2) α -メチルスチレン-イソブチレンブロック共重合体の合成。

500mLのセバラブルフラスコの重合容器内を空素置換した後、製造例1に示す方法で製造した塩素末端ポリイソブチレン(23.6g)を加え、注射器を用いてトルエン80mL及びn-ヘキサン120mLを加えた。重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、2-メチルビリジン0.036g(0.39mmol)を加えた。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいた α -メチルスチレンモノマー12.15g(102.8mmol)、トルエン8mLおよびn-ヘキサン12mLの混合溶液を重合容器内に添加した。さらに四塩化チタン1.50mL(13.7mmol)を加えて重合を開始した。四塩化チタンを添加してから10分後に、約10mLのメタノールを加えて反応を終了させた。

【0063】反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体を得た。得られた重合体のM_nは96,000、M_w/M_nは1.28であった。

【0064】(製造例3) インデン-イソブチレンブロック共重合体の合成。

500mLのセバラブルフラスコの重合容器内を空素置換した後、製造例1に示す方法で製造した塩素末端ポリ

イソブチレン(23.6g)を加え、注射器を用いてトルエン120mL及びn-ヘキサン80mLを加えた。重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、2-メチルビリジン0.036g(0.39mmol)を加えた。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいたインデンモノマー12.15g(104.6mmol)、トルエン12mLおよびn-ヘキサン8mLの混合溶液を重合容器内に添加した。さらに四塩化チタン1.50mL(13.7mmol)を加えて重合を開始した。四塩化チタンを添加してから10分後に、約10mLのメタノールを加えて反応を終了させた。製造例2と同様の処理の後、得られた重合体のM_nは102,000、M_w/M_nは1.30であった。

【0065】(製造例4) インデンースチレン-イソブチレンブロック共重合体の合成。

インデンモノマーのかわりに、インデン(2.43g、20.9mmol)とスチレン(9.72g、93.3mmol)の混合モノマーを用いた以外は、製造例3と同様に行った。

【0066】製造例2と同様の処理の後、得られた重合体のM_nは105,000、M_w/M_nが1.25であった。

【0067】(製造例5) インデンースチレン-イソブチレンブロック共重合体の合成。

インデンモノマーのかわりに、インデン(0.66g、5.7mmol)とスチレン(11.3g、108.5mmol)の混合モノマーを用いた以外は、製造例3と同様に行った。製造例2と同様の処理の後、得られた重合体のM_nは98,000、M_w/M_nが1.28であった。

【0068】(製造例6) スチレン-イソブチレンブロック共重合体の合成。

500mLのセバラブルフラスコの重合容器内を空素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)120mL及び塩化メチレン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)80mL、p-ジクミルクロライド0.0876g(0.38mmol)を加えた。重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、2-メチルビリジン0.036g(0.39mmol)を加えた。次にイソブチレンモノマー33.9mL(419.9mmol)が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを空素圧により送液した。さらに四塩化チタン1.50mL(13.7mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から1時間同じ温度で搅拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいたスチレンモノマー12.15g(11

6. 7 mmol), n-ヘキサン 12 mL および塩化メチレン 8 mL の混合溶液を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから 10 分後に、約 10 mL のメタノールを加えて反応を終了させた。

【0069】製造例 2 と同様の処理の後、スチレン添加前のイソブチレン重合体の M_n が 70,000, M_w/M_n は 1.16 であり、スチレン重合後のブロック共重合体の M_n が 101,000, M_w/M_n が 1.23 であった。

【0070】(実施例 1~4) 製造例 2~5 で得られた重合体の T_g を測定した。結果を表 1 に示す。

【0071】(比較例 1) 製造例 6 で得られた重合体の T_g を測定した。結果を表 1 に示す。以上から、実施例で得られた重合体は優れた耐熱性を示すことがわかる。

【0072】

【表 1】

実施例	ポリマー	T_g (°C)
実施例 1	製造例 2	168
実施例 2	製造例 3	209
実施例 3	製造例 4	120
実施例 4	製造例 5	107
比較例 1	製造例 6	98

実施例	ポリスチレン (重量部)	ブロック体 (重量部)	アイソット衝撃強度 kg·cm/cm
実施例 5	(100)	製造例 2(10)	3.4
実施例 5	(100)	製造例 2(20)	4.2
実施例 5	(100)	製造例 3(10)	3.2
実施例 5	(100)	製造例 4(10)	3.9
実施例 5	(100)	製造例 5(10)	3.6
比較例 2	(100)		1.5

(実施例 6~10 および比較例 3~7) 表 3 に示した熱可塑性樹脂と製造例 4 で得られたポリマーを、表 3 に示す割合で混合し、二軸押出機で押し出し混練し、ペレット化した。射出成形により試験片を作成し、アイソット衝撃強度を測定した。結果を表 3 に示す。以上から、製

造例 4 で得られたポリマーを熱可塑性樹脂に配合することによって、アイソット衝撃強度が向上することがわかる。

【0075】

【表 3】

実施例	熱可塑性樹脂 (重量部)	ブロック体 (重量部)	アイソット 衝撃強度 kg·cm/cm
実施例 6	mPPE(100)	製造例 4(10)	35
比較例 3	mPPE(100)		14
実施例 7	PC(100)	製造例 4(10)	73
比較例 4	PC(100)		60
実施例 8	PP(100)	製造例 4(10)	14
比較例 5	PP(100)		7
実施例 9	PBT(100)	製造例 4(10)	8
比較例 6	PBT(100)		3
実施例 10	Ny6(100)	製造例 4(10)	7
比較例 7	Ny6(100)		6

mPPE:ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルと
ハイインパクトポリスチレンの50:50(重量比)の混合ポリマー

PC:2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づくポリカーボネート

PP:ポリプロピレン

PBT:ポリブチレンテレフタレート

Ny6:ナイロン-6

実施例 5

ポリスチレン(数平均分子量 1,00,000)と製造例 2~5 で得られた共重合体を、表 2 に示す割合で混合し、二軸押出機で押出混練し、ペレット化した。射出成形により試験片を作成し、アイソット衝撃強度を測定した。結果を表 2 に示す。なお、得られた試験片は均一であり、層状剥離等は観察されなかった。

【0073】比較例 2

ポリスチレン単独の試験片を作成し、アイソット衝撃強度を測定した。結果を表 2 に示す。以上から、製造例 2~5 で得られた重合体を配合することによって、アイソット衝撃強度が向上することがわかる。

【0074】

【表 2】

【0076】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱安定性、耐衝撃性

および相溶性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることが可能である。